

SKI COATING, COMPOUND FOR PRODUCING SAID COATING AND METHOD FOR PRODUCING THE COMPOUND

Publication number: WO0029490

Publication date: 2000-05-25

Inventor: HUHN WOLFGANG (DE); RATHENOW JOERG (DE); THUENEMANN ANDREAS (DE)

Applicant: COLLOID SURFACE TECHNOLOGIES G (DE); HUHN WOLFGANG (DE); RATHENOW JOERG (DE); THUENEMANN ANDREAS (DE)

Classification:





- international: *C09G3/00; C14C11/00; D06M13/213; D06M13/256; D06M13/262; D06M13/265; D06M13/285; D06M13/29; D06M13/298; D06M15/03; D06M15/263; D06M15/285; D06M15/356; D06M15/61; C09G3/00; C14C11/00; D06M13/00; D06M15/01; D06M15/21; D06M15/37; (IPC1-7): C09D5/00*

- european: C09G3/00; C14C11/00B; D06M13/213; D06M13/256; D06M13/262; D06M13/265; D06M13/285; D06M13/29; D06M13/298; D06M15/03; D06M15/263; D06M15/285; D06M15/356N; D06M15/356P; D06M15/356S; D06M15/61






Application number: WO1999EP08721 19991112

Priority number(s): DE19981052584 19981114; DE19991001973 19990120

Also published as:

 WO0029490 (A3)
 EP1144516 (A3)
 EP1144516 (A2)
 EP1144516 (A0)

Cited documents:

 EP0587988
 DE4428641
 EP0421303
 EP0444752
 EP0132879

Report a data error here

Abstract of WO0029490

The aim of the invention is to provide a coating for skis and snowboards as well as a coating compound for producing the coating which is suitable for use in a wide range of snow and weather conditions and easy to apply. To this end the invention provides for coatings containing polyions of at least one polyelectrolyte and, for charging the polyions, tenside ions of at least one ionic fluorinated tenside which have a charge opposite that of the polyions. The polyions and at least part of the tenside ions form complexes contained in the coating. According to the invention, the coating compound for producing the coating contains polyions of at least one polyelectrolyte and, for charging said polyions, tenside ions of at least one ionic fluorinated tenside which have a charge opposite that of the polyions. The polyions and at least part of the tenside ions form complexes contained in the coating. The compound also contains fluorinated organic solvents or organic solvents and acids or bases. The coating compounds can be obtained by precipitation of the complexes provided for in the invention, dissolution of the resulting solid in an acid or alkaline fluid and admixture of an organic solvent or in the form of a dispersion by presentation of a solution of the polyelectrolyte in a suitable alcohol and gradual addition of a well homogenized solution of the fluorinated tenside or the fluorinated tensides in alcoholic solution while mixing vigorously.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

cts w/abst



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09D 5/00		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/29490 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Mai 2000 (25.05.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08721 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. November 1999 (12.11.99) (30) Prioritätsdaten: 198 52 584.2 14. November 1998 (14.11.98) DE 199 01 973.8 20. Januar 1999 (20.01.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COLLOID SURFACE TECHNOLOGIES GMBH [DE/DE]; Rheingastrasse 190 – 196, D–65174 Wiesbaden (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUHNS, Wolfgang [DE/DE]; Büschgartenstrasse 12, D–65193 Wiesbaden (DE). RA-THENOW, Jörg [DE/DE]; Rheingastrasse 119, D–65203 Wiesbaden (DE). THÜNNEMANN, Andreas [DE/DE]; Ortlersweg 30, D–12207 Berlin (DE). (74) Anwälte: REICHEL, Wolfgang usw.; Reichel und Reichel, Parkstrasse 13, D–60322 Frankfurt am Main (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(54) Title: SKI COATING, COMPOUND FOR PRODUCING SAID COATING AND METHOD FOR PRODUCING THE COMPOUND (54) Bezeichnung: SKIBESCHICHTUNG, ZUSAMMENSETZUNG ZUR HERSTELLUNG DER BESCHICHTUNG UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DER ZUSAMMENSETZUNG (57) Abstract <p>The aim of the invention is to provide a coating for skis and snowboards as well as a coating compound for producing the coating which is suitable for use in a wide range of snow and weather conditions and easy to apply. To this end the invention provides for coatings containing polyions of at least one polyelectrolyte and, for charging the polyions, tenside ions of at least one ionic fluorinated tenside which have a charge opposite that of the polyions. The polyions and at least part of the tenside ions form complexes contained in the coating. According to the invention, the coating compound for producing the coating contains polyions of at least one polyelectrolyte and, for charging said polyions, tenside ions of at least one ionic fluorinated tenside which have a charge opposite that of the polyions. The polyions and at least part of the tenside ions form complexes contained in the coating. The compound also contains fluorinated organic solvents or organic solvents and acids or bases. The coating compounds can be obtained by precipitation of the complexes provided for in the invention, dissolution of the resulting solid in an acid or alkaline fluid and admixture of an organic solvent or in the form of a dispersion by presentation of a solution of the polyelectrolyte in a suitable alcohol and gradual addition of a well homogenized solution of the fluorinated tenside or the fluorinated tensides in alcoholic solution while mixing vigorously.</p> (57) Zusammenfassung <p>Aufgabe der Erfindung ist es, eine Beschichtung für Skier und Snowboards sowie eine Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung der Beschichtung bereitzustellen, die über einen weiten Bereich von Schnee- und Witterungsbedingungen einsetzbar und leicht anwendbar ist. Die Aufgabe wird gelöst durch Beschichtungen, enthaltend Polyionen mindestens eines Polyelektrolyten und zur Ladung der Polyionen entgegengesetzt geladene Tensidionen mindestens eines ionischen fluorierten Tensids, wobei die Polyionen und wenigstens ein Teil der Tensidionen in der Beschichtung enthaltene Komplexe bilden. Eine erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung der Beschichtung enthält Polyionen mindestens eines Polyelektrolyten und zur Ladung der Polyionen entgegengesetzt geladene Tensidionen mindestens eines ionischen fluorierten Tensids, wobei die Polyionen und wenigstens ein Teil der Tensidionen in der Beschichtung enthaltene Komplexe bilden, sowie fluorierte organische Lösemittel oder organische Lösemittel und Säuren oder Basen. Die Beschichtungszusammensetzungen können durch Fällung der erfindungsgemäßen Komplexe, Lösen des gebildeten Feststoffs in einer sauren oder alkalischen Flüssigkeit und Zumischen eines organischen Lösemittels oder in Form einer Dispersion, durch Vorlegen einer Lösung des Polyelektrolyten in einem geeigneten Alkohol, und langsame Zugabe einer gut homogenisierten Lösung des Fluortensids oder der Fluortenside in alkoholischer Lösung unter starker Vermischung erhalten werden.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Skibeschichtung, Zusammensetzung zur Herstellung der Beschichtung und Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung

Die Erfindung betrifft eine Beschichtung von Skiern und Snowboards, ein Beschichtungsmaterial zur Herstellung der Beschichtung sowie Verfahren zur Herstellung des Beschichtungsmaterials.

Zur Verringerung der Gleitreibung für Langlaufski, Alpinski und Snowboards sind zahlreiche Materialien verschiedener Hersteller auf dem Markt. Dabei handelt es sich um Paraffinwachse, fluorierte Wachse oder fluorierte Polymere in Pulverform.

Bei klassischen Langlaufski sind für den Steigbereich weiterhin verschiedene Materialien zur Verringerung der Schneeanhaftung bei gleichzeitig hoher Gleitreibung bekannt. Hier finden z.B. sog. Klistervachse Verwendung.

Die Wachse liegen jeweils in unterschiedlichen Formulierungen vor und werden daher auch durch verschiedene Verfahren auf die Laufflächen der Ski aufgebracht: Zum einen können die Materialien in organischen Lösemitteln gelöst sein. Mit solchen Lösungen hergestellte Beschichtungen sind üblicherweise nicht sehr beständig und werden daher nur im Freizeitbereich eingesetzt. Zum anderen können die Wachse in fester, bzw. wachsartiger Form vorliegen und werden heiß auf die Laufflächen aufgeschmolzen. Diese Substanzen genügen auch höheren Ansprüchen, und werden daher auch als sog. Rennwachse z.B. im Leistungssport eingesetzt.

Die Materialien nach dem Stand der Technik sind jedoch in vielerlei Hinsicht unbefriedigend:

Der Einsatzbereich einer Wachsformulierung ist in der Regel stark eingeschränkt. Eine optimale Wirkung wird nur in einem engen Bereich für Schneetemperatur, Luftfeuchtigkeit und Schneequalität erreicht. Daher müssen vor jedem Rennen sehr viele verschiedene Substanzen auf Testskiern verglichen werden, um das beste Material auszuwählen. Ändern sich kurzfristig Temperatur- und/oder Feuchtigkeitsparameter, so startet der Rennläufer mit einem „falsch gewachsen“ Ski.

Darüber hinaus gelten viele Parameterbereiche als ungelöst, d.h. der Wachstechniker ist häufig nicht in der Lage, dem Sportler Skier mit befriedigenden Gleiteigenschaften zur Verfügung zu stellen.

Das Aufbringen der bestehenden Materialien für Wettkampfansprüche ist sehr zeitaufwendig und Know-How-intensiv. Für die Beschichtung eines Paars Langlaufski werden bei mehrschichtigem Aufbau der Beschichtung etwa 45 Minuten benötigt. Besondere Erfahrung braucht der Wachstechniker, um den gewünschten Gleiteffekt durch Materialwahl und Anwendungsverfahren (Schichtdicke der Beschichtung, Temperatur, Polierqualität, Abstimmung Grundierung zu Deckwachs) auch zu erzielen. Hochwertige Beschichtungen mit den höherwertigen Materialien sind daher für den Freizeitsportler kaum zugänglich.

Werden die Substanzen heiß aufgeschmolzen, schädigen die für die Auftragung der Wachse und Fluorwachse notwendigen hohen Temperaturen die Polyethylen-Skibeläge, da der Schmelzpunkt von Polyethylen nur wenig über dem Schmelzpunkt der Wachse und fluorierten Polymere liegt.

Fluorierte Wachse und fluorierte Polymere dürfen weiterhin nur mit Schutzmaske aufgetragen werden, da die entstehenden Dämpfe besonders bei einer unbeabsichtigten Überhitzung stark gesundheitsschädlich sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Beschichtung für Skier, wie z.B. Langlaufski, Alpinski oder Sprungski, und Snowboards sowie eine Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung der Beschichtung bereitzustellen, die die bestehenden Nachteile vermeidet.

Die Aufgabe, eine Beschichtung bereitzustellen, wird überraschenderweise gelöst durch eine Beschichtung enthaltend Polyionen mindestens eines Polyelektrolyten und zur Ladung der Polyionen entgegengesetzt geladene Tensidionen mindestens eines ionischen fluorierten Tensids, wobei die Polyionen und wenigstens ein Teil der Tensidionen in der Beschichtung enthaltene Komplexe bilden.

Mit den erfindungsgemäßen Beschichtungen versehene Skibeläge führen in der Regel zu mindestens gleich guten, meist jedoch verbesserten Gleiteigenschaften gegenüber etablierten Beschichtungen hoher Güte. Weiterhin überraschend ist, daß die Beschichtungen, von denen man eine eher geringe mechanische Stabilität erwartet hätte, eine Abriebfestigkeit aufweisen, die höher ist als die von Wachsen. Insbesondere wird die Beständigkeit von Beschichtungen der mit Lösemitteln aufgetragenen Wachse erheblich übertroffen.

Weiterhin überraschend ist, daß mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung ein gegenüber den konventionellen Wachsbeschichtungen breiterer Temperatur-, Luftfeuchtigkeits- und Schneequalitätsbereich abgedeckt wird. Dadurch werden die Probleme bei der Auswahl geeigneter Beschichtungen stark reduziert.

In dieser Anmeldung werden unter Polyelektrolyten Polymere verstanden, die geladene Polyionen und dazu entgegengesetzt geladene Gegenionen aufweisen.

Vorzugsweise ist die Stöchiometrie der Beschichtung im Hinblick auf die Polyelektrolyten und die fluorierten Tenside bezogen auf die Ladung des Polyions und des bzw. der Tensidionen zwischen 1:0,5, und 1: 1,5. Besonders bevorzugt ist der Bereich zwischen 1:0,9 und 1:1,1, ganz besonders bevorzugt 1: 0,98 und 1: 1,02, am meisten bevorzugt ist eine Stöchiometrie von 1:1. Dabei wird zur Angabe der Ladungen davon ausgegangen, daß sowohl das Polyion wie auch das Tensidion voll geladen (bzw. dissoziiert) sind.

Vorzugsweise ist die Beschichtung hydrophob. Vorzugsweise weist die Beschichtung eine mesomorphe Struktur auf, die durch Röntgenkleinwinkelstreuung nachweisbar ist.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können noch die Co-Tenside, die gegebenenfalls zur Formulierung der zur Herstellung der Komplexe verwendeten Tenside benutzt wurden, enthalten.

Prinzipiell können die Komplexe der erfindungsgemäßen Beschichtung auf Polykationen in Kombination mit Anionen ionischer fluorierten Tenside oder Polyanionen in Kombination mit Kationen ionischer fluorierten Tenside basieren.

Als Polyelektrolyte sind prinzipiell alle Polyelektrolyte geeignet, wobei solche bevorzugt sind, die nicht stark hygroskopisch sind, da sie zu Beschichtungen führen, die nicht stark Wasser aufnehmen. Stark hygroskopische Polyelektrolyte sind z.B. Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Poly-(diallyl-dimethylammoniumchlorid) und deren Salze. Bevorzugt sind daher ansonsten beliebige Kombinationen von Polyelektrolyten und fluorierten ionischen Tensiden. Die Polyelektrolyte sollten besonders bevorzugt derart sein, daß die gebildete Beschichtung eine geringe Wasseraufnahme von vorzugsweise maximal 20% (w/w), besonders bevorzugt maximal 10% (w/w) und am meisten bevorzugt maximal 5% (w/w) bezogen auf das Gewicht des Komplexes bei 20°C und 100% Luftfeuchtigkeit des Komplexes aufweist.

Prinzipiell können die erfindungsgemäßen Beschichtungen auch Mischungen der Polyionen von Polyelektrolyten enthalten, bevorzugt entweder Mischungen von Polykationen oder Mischungen von Polyanionen.

Eine bevorzugte Klasse kationischer Polyelektrolyte sind Polymere, welche vorzugsweise mindestens 20% einer oder mehrerer der folgenden Monomereinheiten enthalten, mit der Maßgabe, daß der resultierende Polyelektrolyt nicht stark hygroskopisch im Sinne der vorliegenden Erfindung ist:

- Positiv geladene Stickstoffgruppen, z.B. quaternäre Ammoniumgruppen oder N-substituierte heteroaromatische Gruppen tragende ethylenisch ungesättigte Monomere entweder als Salze, wie sie durch Umsetzung basischer Aminofunktionen mit Mineralsäuren, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, erhalten werden oder in quaternärer Form (z.B. durch Umsetzung mit Dialkylsulfaten wie etwa Dimethylsulfat, Diethylsulfat etc., Alkylchloriden wie etwa Methylchlorid, Ethylchlorid etc. oder Benzylchlorid), z.B. Dimethylaminoethylacrylat-hydrochlorid, Diallyldimethylammoniumchlorid, Dimethylaminoethylacrylat-methosulfat, Dimethylaminopropylmethacrylamid-methochlorid, Dimethylaminopropylacrylamid-methochlorid, Dimethylaminopropylmethacrylamid-methosulfat, Dimethylaminopropylacrylamid-methosulfat, Vinylpyridiniumsalze oder 1-Vinylimidazoliumsalze.

Gegebenenfalls kann der kationische Polyelektrolyt neben den kationischen Monomereinheiten auch ein oder mehrere nichtionische Monomereinheiten, z.B. bis zu 80 mol % enthalten. Die Anwesenheit nichtionischer Monomereinheiten ist in manchen Fällen, z.B. bei Poly(diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid) zur Verringerung der Hygroskopizität erforderlich. Beispiele für geeignete nichtionische Monomere sind

- C₁- bis C₂₀-Alkyl- und Hydroxylalkylester und insbesondere Amide und N-substituierte Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀- Monocarbonsäuren oder C₄- bis C₁₀-Dicarbonsäuren, z.B. Acrylamid, Methacrylamid, N-Alkylacrylamide oder N,N-Dialkylacrylamide mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe wie N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-tert. Butylacrylamid oder N-Octadecylacrylamid, Maleinsäuremonoethylhexylamid, Maleinsäuremonodecylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid oder Acrylamidoglykolsäure, weiterhin Alkylaminoalkyl(meth)acrylate, z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminomethacrylat, Ethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, weiterhin Vinylester, z.B. Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol oder N-Methylvinylacetamid.

Ein Beispiel für kationische Polyelektrolyte, die aus kationischen und nichtionischen Monomereinheiten bestehen, ist wie folgt:

- Copolymere von Dialkenyl-dialkylammoniumsalzen, z.B. Diallyldimethylammoniumchlorid, mit nichtionischen Monomeren, z.B. N-Methylvinylacetamid, wobei der Anteil an nichtionischem Monomer vorzugsweise mindestens 20 mol% beträgt.

Weitere bevorzugte Klassen kationischer Polyelektrolyte sind:

- Polyethylenimine und alkylsubstituierte Polyethylenimine, z.B. Poly-(ethylenimin-co-N-docosylethylimin);
- Ionene, d.h. Polymere mit mehreren quaternären Ammoniumgruppen, die beispielsweise durch Umsetzung von di-tertiären Aminen mit α -, ω -Dihalogenalkanen entstehen, z.B. Ionen-6,3 und
- kationische Gruppen enthaltende Polysaccharide, insbesondere β -glykosidisch verknüpfte Polysaccharide, wie etwa Chitosan.

Die genannten Polyelektrolyte können in Basenform, teilweise neutralisiert oder vollständig neutralisiert zu Herstellung der erfindungsgemäßen Komplexe eingesetzt werden.

Darüber hinaus sind für die erfindungsgemäße Beschichtung auch die Polyionen anionischer Polyelektrolyte geeignet, die in Verbindung mit kationischen Tensiden verwendet werden.

Eine bevorzugte Klasse solcher anionischen Polyelektrolyte sind Polymere, welche vorzugsweise mindestens 20 mol% einer oder mehrerer der folgenden Monomereinheiten enthalten mit der Maßgabe, daß der resultierende Polyelektrolyt nicht stark hygroskopisch im Sinne der vorliegenden Erfindung ist:

- ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sowie Salze und Derivate davon, z.B. C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren, deren Alkalimetall- oder/und Ammoniumsalze, beispielsweise Dimethylacrylsäure oder Ethylacrylsäure, C₄- bis C₁₀-Dicarbonsäuren, deren Halbeste, Anhydride, Alkalimetallsalze oder/und Ammoniumsalze, z.B. Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Methylmalonsäure, Citraconsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder Methylmalonsäureanhydrid;
- Sulfonsäuregruppen enthaltende ethylenisch ungesättigte Monomereinheiten, beispielsweise Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylsäure-3-sulfopropylester oder Methacrylsäure-3-sulfopropylester
- Phosphin-, Phosphon- oder Phosphorsäuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, z.B. Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure oder Acrylamidomethylpropanphosphonsäure.

Gegebenenfalls können diese anionischen Polyelektrolyte ein oder mehrere der zuvor genannten nichtionischen Monomereinheiten, beispielsweise in einem Anteil von bis zu 80 mol% enthalten. Die Verwendung von Copolymeren aus anionischen und nichtionischen Monomereinheiten wird für einige der anionischen Monomereinheiten zur Verringerung der Hygroskopizität bevorzugt.

Eine weitere bevorzugte Klasse anionischer Polyelektrolyte sind anionische Gruppen enthaltende Polysaccharide.

Die anionischen Polyelektrolyte können in der Säureform, teilneutralisiert oder vollständig neutralisiert eingesetzt werden.

Ionische fluorierte Tenside sind Substanzen, die mindestens ein an ein Kohlenstoffatom gebundenes Fluoratom, vorzugsweise mindestens eine $-CF_2-$ oder/und CF_3 -Gruppe und mindestens einen Ladungsträger enthalten. Bevorzugt ist der Anteil der $-CF_2-$ oder/und CF_3 -Gruppe hoch.

In der Beschichtung und den Komplexen in der Beschichtung können selbstverständlich auch Mischungen der Ionen von ionischen fluorierten Tensiden, bevorzugt entweder Mischungen der Ionen kationischer fluoriierter Tenside oder solche anionischer fluoriierter Tenside verwendet werden.

Besonders bevorzugt sind, insbesondere für Beschichtungen mit einer Polyion-Fluortensid-Stöchiometrie von etwa 1:1, heterodisperse Tenside, d.h. Mischungen von Tensiden mit gleicher Kopfgruppe aber unterschiedlichen Kettenlängen.

Anionische fluorierte Tenside umfassen mindestens eine Fluor enthaltende hydrophobe Gruppe und mindestens einen negativen Ladungsträger.

Beispiele solcher Verbindungen sind fluorierte Carbonsäuren sowie deren Salze mit anorganischen oder organischen Kationen, fluorierte Sulfonsäuren sowie deren Salze mit anorganischen oder organischen Kationen, fluorierte Organoschwefelsäuren sowie deren Salze mit anorganischen oder organischen Kationen, fluorierte Phosphin-, Phosphon- oder Organophosphorsäuren sowie deren Salze mit anorganischen oder organischen Kationen.

Bevorzugte dieser Verbindungsklassen sind wie folgt:

- Perfluorcarbonsäuren und deren vorzugsweise wasserlösliche Salze, wie etwa Perfluoralkansäuren, z.B. insbesondere Perfluoralkansäuren der Formel $CF_3(CF_2)_n-COOH$, wobei n vorzugsweise größer oder gleich 7 ist;
- teilfluorierte Carbonsäuren und Carbonsäuresalze, wie etwa teilfluorierte Alkansäuren, teilfluorierte Alkensäuren, Perfluoralkoxyalkansäuren, Perfluoralkylethylenoxyalkansäuren, Perfluoralkoxybenzoesäuren sowie Sulfid-, Sulfon-, Carbonsäureamid, Hydroxy-, Oxo- und/oder Ethergruppen enthaltende teilfluorierte Carbonsäuren und Salze davon; z.B. Lithium-3-[(1H,1H,2H,2H-fluoralkyl)thio]-propionat, Zonyl FSA ®, Du Pont);
- Perfluorsulfonsäuren und deren vorzugsweise wasserlöslichen Salze, wie etwa Perfluoralkansulfonsäuren der Formel: $CF_3(CF_2)_m-SO_3H$ mit m größer oder gleich 1;

- teilfluorierte Sulfonsäuren sowie deren vorzugsweise wasserlöslichen Salze, wie etwa teilfluorierte Alkansulfonsäuren, z.B. Perfluoralkylethansulfonsäuren, Perfluorpropylethansulfonsäuren, teilfluorierte Alkensulfonsäuren, sowie Sulfid-, Carbonsäureamid-, Hydroxy-, Oxo- oder/und Ethergruppen enthaltende teilfluorierte Sulfonsäuren, fluorierte Sulfoester, z.B. Sulfobernsteinsäureester, Perfluoralkylsulfopropionate, Perfluoralkylsulfobutyrate und Salze davon; z.B. Perfluoralkylethylsulfonsäure-Ammoniumsalz, Zonyl TBS ® Du Pont, Natrium-[bernsteinsäurediperfluoralkylethyl-diester-2-sulfonat], Fluowet SB ®, Clariant GmbH;
- fluorierte organische Schwefelsäuren und deren Salze wie etwa perfluoralkylierte Methylsulfate, fluorierte Sulfatopoly(oxyethylen), perfluorpropoxylierte Sulfate und Salze davon;
- fluorierte Phosphin- und Phosphonsäuren sowie deren vorzugsweise wasserlöslichen Salze, z.B. Fluowet PL80 ®, Hoe S 2746, Clariant GmbH;
- fluorierte organische Phosphorsäuren und deren Salze, wie etwa Perfluoralkylethylphosphorsäuren, Mono- und Bis-(fluoralkyl)-(ethyl)-phosphorsäuren, Perfluoralkylphosphorsäuren, fluorierte Phosphatakylester, z.B. Phosphorsäureperfluoralkylesterammoniumsalz, Zonyl FSE ® und Zonyl FSP ®, Du Pont.

Komplexe mit anionischen Polyelektrolyten enthalten kationische Tenside.

Bevorzugte Klassen solcher Verbindungen sind:

- fluorierte Amine und Ammoniumsalze wie etwa Fluoralkylammoniumsalze, die gegebenenfalls Carbonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Sulfid-, Ester-, oder/und Hydroxy enthalten können, oder heterozyklische Stickstoffverbindungen, z.B. Perfluoralkenylethyltrialkylammonium-methosulfat, Hoe-L-3658-1, Clariant GmbH.

Weitere zweckmäßige ionische fluorierte Tenside sind im Buch von Erik Kissa (Fluorinated Surfactants, Surfactant Science Series Vol. 50, Marcel Dekker, Inc. New York, 1994) beschrieben.

Weiterhin kann die Beschichtung Mischungen von Komplexen enthalten, die bevorzugt entweder nur auf Polykationen oder nur auf Polyanionen basieren.

Weiterhin bevorzugt sind Beschichtungen, die zusätzlich Wachse enthalten. Bei den Wachsen kann es sich z.B. um Paraffinwachse, Fluorwachse und/oder Polyethylenwachse handeln. Diese Beschichtungen eignen sich besonders für den Gleitbereich. Durch einfache Variation der Mischungsverhältnisse von Wachs- und Komplexanteil, sowie durch Wahl der Komplexzusammensetzung kann ein weiter Mischungsbereich (entsprechend den Witterungs- und Schneeverhältnissen) überstrichen werden.

Weiterhin geeignet sind Beschichtungen, die zusätzlich Klister enthalten. Die Beschichtungen eignen sich primär für den Steigbereich. Durch einfache Variation der Mischungsverhältnisse von Klister- und Komplexanteil, sowie durch Wahl der Komplexzusammensetzung kann ein weiter Mischungsbereich (entsprechend den Witterungs- und Schneeverhältnissen) überstrichen werden.

Die Aufgabe, ein Material zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtung bereitzustellen, wird gelöst durch eine Beschichtungszusammensetzung enthaltend Polyionen mindestens eines Polyelektrolyten und zur Ladung der Polyionen entgegengesetzt geladene Tensidionen mindestens eines ionischen fluorierten Tensids, wobei die Polyionen und wenigstens ein Teil der Tensidionen in der Beschichtung enthaltene Komplexe bilden, sowie mindestens ein organisches fluoriertes Lösemittel.

Für die in der Beschichtungszusammensetzung enthaltenen Polyionen und Tensidionen mindestens eines ionischen fluorierten Tensids gelten die Ausführungen für die Beschichtung oben.

Der Gewichtsanteil der organischen fluorierten Lösemittel ist dabei bevorzugt größer als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt größer als 90 Gew.-%.

Der Gewichtsanteil der Polyionen zusammen mit dem der fluorierten Tenside liegt vorzugsweise bei 0,3 Gew.-% bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,6 bis 2,5 Gew.-%.

Bei den fluorierten organischen Lösemitteln kann es sich um fluorierte Alkohole oder Säuren wie z.B. Perfluoressigsäure oder fluorierte Ether handeln.

Die Aufgabe, ein Material zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtung bereitzustellen, wird weiterhin gelöst durch eine Beschichtungszusammensetzung enthaltend Polyionen mindestens eines Polyelektrolyten und zur Ladung der Polyionen entgegengesetzt geladene Tensidionen mindestens eines ionischen fluorierten Tensids, wobei die Polyionen und wenigstens ein Teil der Tensidionen in der Beschichtung enthaltene Komplexe bilden, sowie mindestens ein organisches Lösemittel und Anionen einer Säure oder Kationen einer Base.

Überraschenderweise lösen sich die sonst in der Regel nicht in nichtfluorierten Alkoholen löslichen Komplexe, wenn in der Lösung hinreichende Mengen von Anionen von Säuren oder Kationen von Basen vorhanden sind. Die Anionen bzw. Kationen können auch Ionen von Salzen sein.

Bevorzugt ist es, daß die Lösungen die Anionen von Säuren nicht als Anionen eines Salzes enthalten. Analoges gilt für Basen.

Bevorzugt sind dabei Anionen organischer Säuren, insbesondere der Essigsäure und/oder Propionsäure. Typischerweise enthalten die Zusammensetzungen 1 bis 3 Gewichtsanteile Säure auf einen Gewichtsanteil trockenen Komplex.

Bevorzugt sind auch Kationen von Basen, bevorzugt Aminen, insbesondere von Butylamin, 2-Amino-2-Methylpropanol, Dimethylaminoethanol und Diethanolamin. Typischerweise enthalten die Zusammensetzungen 1 bis 3 Gewichtsanteile Base auf einen Gewichtsanteil trockenen Komplex.

Für die in der Beschichtungszusammensetzung enthaltenen Polyionen und Tensidionen mindestens eines ionischen fluorierten Tensids gelten die Ausführungen für die Beschichtung oben.

Der Gewichtsanteil der organischen Lösemittel ist dabei bevorzugt größer als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt größer als 90 Gew.-%.

Vorzugsweise enthält die Lösung maximal soviel Wasser, daß der Gefrierpunkt der Lösung unterhalb von 0°C, besser unter -5°C liegt. Die Lösung enthält bevorzugt weniger als 10 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-%.

Der Gewichtsanteil der Polyionen zusammen mit dem der fluorierten Tenside liegt vorzugsweise bei 0,3 Gew.-% bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,6 bis 2,5 Gew.-%.

Bevorzugt sind Beschichtungsmaterialien, die als organische Lösemittel Alkohole, bevorzugt aliphatische, besonders bevorzugt Alkylalkohole, ganz besonders bevorzugt Ethanol und/oder Isopropanol enthalten.

Eine leicht herzustellende und daher bevorzugte Lösung enthält neben Alkoholen weiterhin bevorzugt Anionen organischer Säuren, insbesondere der Essigsäure und/oder Propionsäure. Typischerweise enthalten sie 1 bis 3 Gewichtsanteile Säure auf einen Gewichtsanteil trockenen Komplex.

Bevorzugt sind hierbei Beschichtungszusammensetzungen, deren Komplexe Tensidionen von Sulfid- und/oder Sulfongruppen enthaltende teilfluorierte Carbonsäuren und Salze davon, wie z.B. Lithium-3-[(1H,1H,2H,2H-fluoralkyl)thio]-propionat, Zonyl FSA ® , Du Pont) enthalten.

Eine leicht herzustellende und daher bevorzugte Lösung enthält neben Alkoholen weiterhin Kationen von Basen, bevorzugt Aminen, insbesondere von Butylamin, 2-Amino-2-Methylpropanol, Dimethylaminoethanol und Diethanolamin. Typischerweise enthalten sie 1 bis 3 Gewichtsanteile Base auf einen Gewichtsanteil trockenen Komplex.

Bevorzugt sind hierbei Beschichtungszusammensetzungen, deren Komplexe Tensidionen von Sulfid- und/oder Sulfongruppen enthaltende teilfluorierte Carbonsäuren und Salze davon, wie z.B. Lithium-3-[(1H,1H,2H,2H-fluoralkyl)thio]-propionat. Zonyl FSA ® , Du Pont) oder fluorierte Phosphin- und Phosphonsäuren oder deren vorzugsweise wasserlöslichen Salze enthalten.

Die Aufgabe eine Beschichtungszusammensetzung bereitzustellen, wird weiterhin gelöst durch eine Zusammensetzung enthaltend Dispersionsteilchen enthaltend Polyionen mindestens eines Polyelektrolyten und zur Ladung der Polyionen entgegengesetzt geladene Tensidionen mindestens eines ionischen fluorierten Tensids, wobei die Polyionen und wenigstens ein Teil der Tensidionen in der Beschichtung enthaltene Komplexe bilden, und Alkohole.

Überraschenderweise sind Dispersionen der erfindungsgemäßen Komplexe in Alkoholen herstellbar, obwohl eine Lösung der Komplexe in einfachen Alkoholen in der Regel nicht möglich ist.

Für die in der Beschichtungszusammensetzung enthaltenen Polyionen und Tensidionen mindestens eines ionischen fluorierten Tensids gelten die Ausführungen für die Beschichtung oben.

Der Gewichtsanteil der Alkohole ist dabei bevorzugt größer als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt größer als 90 Gew.-%.

Vorzugsweise enthält die Lösung maximal soviel Wasser, daß der Gefrierpunkt der Lösung unterhalb von 0°C, besser unter -5°C liegt. Die Lösung enthält bevorzugt weniger als 10 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-%.

Der Gewichtsanteil der Polyionen zusammen mit dem der fluorierten Tenside liegt vorzugsweise bei 0,3 Gew.-% bis 5 Gew.-% besonders bevorzugt 0,6 bis 2,5 Gew.-%.

Bevorzugt sind Beschichtungszusammensetzungen, die aliphatische, bevorzugt Alkylalkohole, ganz besonders bevorzugt Ethanol und/oder Isopropanol enthalten.

Weiterhin bevorzugt Alkohole, die nicht fluoriert sind, da fluorierte Alkohole in der Regel zu Lösungen des Komplexes führen.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen können weiterhin Wachse, z.B. Paraffin- und/oder Polyethylenwachse, gelöst oder emulgiert, enthalten. Die resultierenden Beschichtungen eignen sich insbesondere für den Gleitbereich.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen können weiterhin Klistertinten enthalten.

Die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung wird mit üblichen Verfahren, z.B. mit Pinsel oder Schwammträger oder durch Aufsprühen, auf den Skibelag aufgebracht.

Bevorzugt wird die zu beschichtende Fläche vor Aufbringen der Beschichtung mit geeigneten Alkoholen und/oder unpolaren Lösemitteln, z.B. Mischungen aus Petrolether und Isopropanol, gereinigt, um eventuell vorhandene Verschmutzungen, insbesondere Wachsreste zu entfernen. Alternativ kann dies durch sorgfältiges Ausbürsten mit einer Messingbürste geschehen.

Bevorzugt geschieht die Auftragung bei Raumtemperatur, die Temperatur kann jedoch unter dem Gefrierpunkt z.B. bei -10°C liegen. Damit ist die Anwendung selbst noch auf der Skipiste möglich.

Bevorzugt ist es, den Skibelag vor der Beschichtung etwas über Raumtemperatur hinaus zu erwärmen, besonders bevorzugt auf Temperaturen zwischen 20°C und 50°C , da dadurch die Langzeitstabilität der Beschichtung erhöht wird. Zur Erwärmung können übliche Methoden, wie das Erwärmen mit einem elektrischen Haartrockner, einem Bügeleisen oder auch einem Wärmesack, verwendet werden.

Nach der Trocknung wird der resultierende Skibelag mit bekannten Methoden poliert. Besonders geeignet sind z.B. handelsübliche Bürsten aus Pferdehaar, Messing oder Nylon, rotierende Bürsten aus Pferdehaar oder Nylon, Nylonstrümpfe oder verschiedene Vliese, die eine polierende Wirkung aufweisen.

Die erfindungsgemäße Beschichtung läßt sich also sehr einfach, innerhalb kurzer Zeiten, in der Regel im Bereich von ca. 5min, bei Raumtemperatur oder auch darunter aus den erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen herstellen. Die Auftragung ist selbst für einen Laien zufriedenstellend möglich. Dies sind alles wesentliche Vorteile gegenüber konventionellen Beschichtungen und Beschichtungsmaterialien.

Des weiteren ist die Formulierung in unschädlichen Alkoholen wie Ethanol oder Isopropanol möglich, so daß keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen zum Gesundheitsschutz, wie das Tragen von Masken notwendig sind.

Weitere Aufgabe der Erfindung ist es, Verfahren zur Herstellung der Beschichtungszusammensetzung bereitzustellen.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Verfahren mit den Schritten:

- Langsame Zugabe einer wässrigen Polyelektrolytlösung in eine wässrige Fluortensidlösung,
- Abfiltrieren des sich bildenden Niederschlags,
- Trocknen des abfiltrierten Niederschlags, falls sich das organische Lösemittel der zu bildenden Beschichtungszusammensetzung nicht mit Wasser mischt,
- Erhitzen des gebildeten Feststoffs in einer sauren oder alkalischen Flüssigkeit bis sich der Feststoff gelöst hat,
- Zumischen des organischen Lösemittels.

Durch die Zugabe der Polyelektrolytlösung zu der Fluortensidlösung, wird erreicht, daß möglichst viele der zur Komplexbildung geeigneten Zentren an dem Polyion durch Tensidionen komplexiert werden, d.h. es wird eine weitgehende Sättigung des Polyelektrolyten erreicht.

Bevorzugt wird der abgefilterte Niederschlag vor dem Trocknen oder falls dieses entfällt vor dem Lösen mit entmineralisiertem Wasser gewaschen bis die Leitfähigkeit des Waschwassers kleiner als 10 mS ist.

Bei dem Verfahren werden die ionischen fluorierten Tenside und die Polyelektrolyte entsprechend einer Stöchiometrie von 1:1 bis 1:1,05 der Beschichtungszusammensetzung eingebracht.

Prinzipiell sind als Ausgangsstoffe z.B. die oben genannten Polyelektrolyte sowie die oben genannten ionischen fluorierten Tenside geeignet.

Bevorzugt sollte der Polyelektrolyt so eingebracht werden, daß er in dem entstandenen Komplex eine möglichst hohe Ladung als Polyion ausbildet; das kann bei Verwendung von ionischen fluorierten Tensiden in Salzform z.B. dadurch erfolgen, daß die Polyelektrolytlösung wenigstens teilneutralisiert wird. Das bedeutet, daß z.B. bei Polykationen wie z.B. Polyethyleniminpolykationen, gegebenenfalls der pH-Wert z.B. mit Mineralsäuren wie z.B. HCl gesenkt werden sollte. Aufgrund der im erfindungsgemäßen Konzentrationsbereich relativ zum Ionenprodukt des Wassers nicht sehr großen Anzahl von Ladungen werden hierzu nur geringe Mengen an Mineralsäuren benötigt. Diese Maßnahme ist z.B. im Fall von Polykationen dann

nicht notwendig, wenn die eingesetzten Tenside hinreichend starke Säuren sind. Analoges gilt für Polyanionen, die entsprechenden Maßnahmen sind dem Fachmann bekannt.

Wie oben erwähnt, können die Lösungen der ionischen fluorierten Tenside noch Co-Tenside enthalten, die z.B. das Lösungsverhalten der ionischen fluorierten Tenside verbessern. Dies kann insbesondere bei höheren Konzentrationen des bzw. der ionischen Tenside bevorzugt sein. Bevorzugt werden Co-Tenside verwendet, die allein eine nur schwache oder, besonders bevorzugt keine Tensidwirkung haben.

Bevorzugt, insbesondere zur Herstellung von erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen mit einer Stöchiometrie von etwa 1:1, liegt das Verhältnis c_p/c_T der Konzentrationen der Polyionen der eingesetzten Polyelektrolytlösung c_p und der Tensidionen der eingesetzten Tensidlösung c_T , ausgedrückt durch die Äquivalentladung bezogen auf das Gewicht der jeweiligen Lösung oberhalb von 1,2.

Die Fällung kann prinzipiell bei jeder Temperatur durchgeführt werden, bei der die eingesetzten Lösungen nicht hochviskos bzw. fest werden oder verdampfen. Bevorzugt sind Temperaturen zwischen 10°C und 80°C, besonders bevorzugt Raumtemperatur bis 80 °C. Ganz besonders bevorzugt sind dabei gegenüber der Raumtemperatur erhöhte Temperaturen.

Der abgefilterte Niederschlag wird, wenn das Endprodukt kein Wasser mehr enthalten soll, zunächst mit dem Fachmann bekannten Verfahren getrocknet.

Die Lösung in saurer Flüssigkeit ist bevorzugt für Beschichtungszusammensetzungen, deren Komplexe Tensidionen von Sulfid- und/oder Sulfongruppen enthaltende teilfluorierte Carbonsäuren und Salze davon, wie z.B. Lithium-3-[(1H,1H,2H,2H-fluoralkyl)thio]-propionat, Zonyl FSA ® , Du Pont) enthalten, anzuwenden.

Bevorzugt zur Lösung des Feststoffs in sauren Flüssigkeiten sind organische Säuren, besonders bevorzugt Eisessig oder Propionsäure.

Die Lösung in alkalischen Flüssigkeiten ist bevorzugt für Beschichtungszusammensetzungen, deren Komplexe Tensidionen von Sulfid- und/oder Sulfongruppen enthaltende teilfluorierte Carbonsäuren und Salze davon, wie z.B. Lithium-3-[(1H,1H,2H,2H-fluoralkyl)thio]-propionat, Zonyl FSA ® , Du Pont) oder fluorierte Phosphin- und Phosphonsäuren oder deren vorzugsweise wasserlöslichen Salze enthalten, anzuwenden.

Besonders bevorzugt zur Lösung des Feststoffs in alkalischen Flüssigkeiten sind Amine, besonders bevorzugt Butylamin, 2-Amino-2-Methylpropanol, Dimethylaminoethanol und Diethanolamin.

Der Feststoff wird, bevorzugt unter Rühren, solange in der sauren oder alkalischen Flüssigkeit belassen, bis er gelöst ist. Die Temperatur ist dabei je nach Flüssigkeit so zu wählen, daß eine möglichst vollständige Lösung erfolgt. Bevorzugt werden hohe Temperaturen (unterhalb des Siedepunkts der Flüssigkeit), die ein schnelleres Lösen erlauben.

Im letzten Schritt wird das gewünschte organische Lösemittel zu der entstandenen Lösung zugegeben.

Ist eine neutrale Beschichtungszusammensetzung gewünscht, kann die entstandene Lösung noch mit geeigneten Basen bzw. Säuren neutralisiert werden.

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren enthaltend die Schritte:

- Langsame Zugabe einer wässrigen Fluortensidlösung zu einer wässrigen Polyelektrolytlösung bei gleichzeitiger starker Vermischung,
- Abfiltrieren des sich bildenden Niederschlags,
- Trocknen des abgefilterten Niederschlags, falls sich das organische Lösemittel der zu bildenden Beschichtungszusammensetzung nicht mit Wasser mischt,
- Erhitzen des gebildeten Feststoffs in einer sauren oder alkalischen Flüssigkeit bis sich der Feststoff gelöst hat,
- Zumischen des organischen Lösemittels.

Bei diesem Verfahren werden tendenziell weniger der zur Komplexbildung geeigneten Zentren durch Tensidionen besetzt als bei dem Verfahren oben, d.h. es werden eher Komplexe mit einer Stöchiometrie im Hinblick auf die Polyelektrolyten und die fluorierten Tenside bezogen auf die Ladung des Polyions und des bzw. der Tensidionen größer als 1:1 gebildet.

Prinzipiell sind als Ausgangsstoffe z.B. die oben genannten Polyelektrolyte sowie die oben genannten ionischen fluorierten Tenside geeignet.

Bevorzugt sollte der Polyelektrolyt so eingebracht werden, daß er in dem entstandenen Komplex eine möglichst hohe Ladung als Polyion ausbildet; das kann bei Verwendung von ionischen fluorierten Tensiden in Salzform z.B. dadurch erfolgen, daß die Polyelektrolytlösung wenigstens teilneutralisiert wird. Das bedeutet, daß z.B. bei Polykationen wie z.B. Polyethyleniminpolykationen, gegebenenfalls der pH-Wert z.B. mit Mineralsäuren wie z.B. HCl gesenkt werden sollte. Aufgrund der im erfindungsgemäßen Konzentrationsbereich relativ zum Ionenprodukt des Wassers nicht sehr großen Anzahl von Ladungen werden hierzu nur geringe Mengen an Mineralsäuren benötigt. Diese Maßnahme ist z.B. im Fall von Polykationen dann nicht notwendig, wenn die eingesetzten Tenside hinreichend starke Säuren sind. Analoges gilt für Polyanionen, die entsprechenden Maßnahmen sind dem Fachmann bekannt.

Wie oben erwähnt, können die Lösungen der ionischen fluorierten Tenside noch Co-Tenside enthalten, die z.B. das Lösungsverhalten der ionischen fluorierten Tenside verbessern. Dies kann insbesondere bei höheren Konzentrationen des bzw. der ionischen Tenside bevorzugt sein. Bevorzugt werden Co-Tenside verwendet, die allein eine nur schwache oder, besonders bevorzugt keine, Tensidwirkung haben.

Bezüglich des Waschens und der Lösung gelten hier ebenso die Ausführungen zu dem ersten Verfahren.

Liegt das Polyelektrolytmaterial als Base nicht quaternisiert vor, kann die Aufgabe eine Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung bereitzustellen auch durch folgendes Verfahren zur Herstellung gelöst werden:

- Herstellung einer homogenen Mischung aus Polyelektrolytlösung und Fluortensidlösung,
- Zugabe einer geeigneten Säure, so daß die Ionenaktivität des Polyelektrolyten soweit erhöht wird, daß ein Niederschlag mit der gewünschten Stöchiometrie ausfällt,
- Abfiltrieren des sich bildenden Niederschlags,
- Trocknen des abgefilterten Niederschlags, falls sich das organische Lösemittel der zu bildenden Beschichtungszusammensetzung nicht mit Wasser mischt,
- Erhitzen des gebildeten Feststoffs in einer sauren oder alkalischen Flüssigkeit bis sich der Feststoff gelöst hat,
- Zumischen des organischen Lösemittels.

Bevorzugt können so Komplexe mit einem Polyelektrolytüberschuß erhalten werden.

Bezüglich des Waschens und der Lösung gelten hier ebenso die Ausführungen zu dem ersten Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen, die fluorierte organische Lösemittel enthalten, können dadurch erhalten werden, daß nach einem der obigen Fällverfahren ein getrockneter Feststoff hergestellt wird, das in dem fluorierten Lösemittel gelöst wird.

Die Aufgabe wird weiterhin überraschend gelöst durch ein Verfahren enthaltend die Schritte: Vorlegen des Polyelektrolyten in einer geeigneten alkoholischen Lösung, langsame Zugabe einer gut homogenisierten Lösung des Fluortensids oder der Fluortenside bei starker Vermischung.

Bei diesem Verfahren entsteht eine Dispersion des Komplexes. Durch die direkte Herstellung entfällt der Fällungsschritt; darüber hinaus kann der Einsatz von Säuren oder Basen zum Lösen des Niederschlags vermieden werden.

Weiterhin überraschend beeinträchtigen die in einer nach diesem Verfahren hergestellten, erfindungsgemäßen kolloidalen Dispersion enthaltenen Gegenionen in den Ausgangsstoffen die Ausbildung und Eigenschaften einer mit der Dispersion gebildeten Beschichtung nicht oder nicht wesentlich.

Die Verteilung der Tensidmoleküle muß möglichst homogen sein. Oberhalb der kritischen Micellenbildungskonzentration bilden sich bei entsprechender Behandlung Micellen, die jedoch möglichst klein sein sollten. Unter homogener Verteilung wird dann verstanden, daß sich nur kleine, gleichmäßig verteilte Micellen bilden. Die homogene Verteilung kann mit dem Fachmann bekannten Verfahren, wie z.B. Beschallen mit Ultraschall oder Scherung und Mischung in geeigneten Mischvorrichtungen wie z.B. mit Rührern, statischen oder dynamischen Mischern, d.h. Eintrag von hohen Scherenergien, erfolgen.

Die Mischung kann durch dem Fachmann bekannte Verfahren wie Rühren oder die Verwendung statischer oder dynamischer Mischer erfolgen.

Die Zugabe erfolgt dabei so langsam, daß immer eine weitgehende bzw. ausreichende Durchmischung des Systems erfolgen kann, bevor durch starke Konzentrationsinhomogenitäten bzw. -gradienten die Gefahr eines Ausfallens von großen Komplexeilchen entsteht.

Prinzipiell sind als Ausgangsstoffe die oben genannten Polyelektrolyte sowie die oben genannten ionischen fluorierten Tenside geeignet. Sie werden vorzugsweise in alkoholischer Lösung eingesetzt.

Bevorzugt sollte der Polyelektrolyt so eingebracht werden, daß er in dem entstandenen Komplex eine möglichst hohe Ladung als Polyion ausbildet; das kann bei Verwendung von ionischen fluorierten Tensiden in Salzform z.B. dadurch erfolgen, daß die Polyelektrolytlösung wenigstens teilneutralisiert wird. Das bedeutet, daß z.B. bei Polykationen wie z.B. Polyethyleniminpolykationen, gegebenenfalls der pH-Wert z.B. mit Mineralsäuren wie z.B. HCl gesenkt werden sollte. Diese Maßnahme ist z.B. im Fall von Polykationen dann nicht notwendig, wenn die eingesetzten Tenside hinreichend starke Säuren sind. Analoges gilt für Polyanionen, die entsprechenden Maßnahmen sind dem Fachmann bekannt.

Vorzugsweise liegen die eingesetzten Polyelektrolyte und die eingesetzten Tenside als freie Säuren oder Basen vor.

Die Lösungen der ionischen fluorierten Tenside können noch Co-Tenside enthalten, die z.B. das Lösungsverhalten der ionischen fluorierten Tenside verbessern. Dies kann insbesondere bei höheren Konzentrationen des bzw. der ionischen Tenside

bevorzugt sein. Bevorzugt werden Cotenside verwendet, die allein eine nur schwache oder, besonders bevorzugt keine, Tensidwirkung haben.

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst, durch ein Verfahren zur Herstellung einer Mischung von Komplexzusammensetzungen mit Wachsen, das die Schritte enthält:

Herstellung einer Komplexzusammensetzung nach einem der obigen Verfahren,
Auflösen oder Emulgieren der Wachse in einem geeigneten unpolaren Lösemittel,
Vermischen der Komplexzusammensetzung mit der Wachszusammensetzung.

Geeignete Lösemittel sind dem Fachmann bekannt, z.B. Mischungen aus aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Petrolether.

Es entstehen milchige, teilweise stabile, teilweise zur Phasenseparation neigende Emulsionen, die nach Homogenisieren durch Schütteln, direkt als Beschichtungszusammensetzung eingesetzt werden können.

Wird eine Wachsemulsion verwendet, wirkt häufig die Zugabe der Komplexzusammensetzung stabilisierend auf die Wachsemulsion.

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst, durch ein Verfahren zur Herstellung einer Mischung von Komplexzusammensetzung mit Klistern, das die Schritte enthält:

Herstellung einer Komplexzusammensetzung nach einem der obigen Verfahren,
Auflösen oder Emulgieren der Klistern in einem geeigneten unpolaren Lösemittel,
Vermischen der Komplexzusammensetzung mit der Wachszusammensetzung.

Es entstehen milchige, teilweise stabile, teilweise zur Phasenseparation neigende Emulsionen, die nach Homogenisieren durch Schütteln, direkt als Beschichtungszusammensetzung eingesetzt werden können.

Geeignete Lösemittel sind dem Fachmann bekannt, z.B. Mischungen aus aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Petrolether.

Wird eine Klistereulsion verwendet, wirkt häufig die Zugabe der Komplexzusammensetzung stabilisierend auf die Klistereulsion.

Fig. 1 zeigt ein Diagramm, in dem die Ergebnisse von Vergleichsmessungen der Gleitfähigkeit unterschiedlich beschichteter Ski dargestellt sind,

Fig. 2 zeigt ein Balkendiagramm, in dem die Ergebnisse von Vergleichsmessungen der Gleitfähigkeit unterschiedlich beschichteter Ski dargestellt sind,

Fig. 3 zeigt ein Balkendiagramm, in dem die Ergebnisse von Vergleichsmessungen der Gleitfähigkeit unterschiedlich beschichteter Ski dargestellt sind, und

Fig. 4 zeigt ein Diagramm, in dem die Ergebnisse von Vergleichsmessungen der Gleitfähigkeit unterschiedlich beschichteter Ski dargestellt sind,

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1: Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung mit einer Stöchiometrie von 1:1 über Fällung und Lösung

73 g einer 25 Gew.-% Lösung von Lithium-3-[(1H,1H,2H,2H-fluoralkyl)thio]-propionat (Zonyl FSA[®], DuPont) werden in entionisiertem Wasser auf 200g verdünnt. Zu dieser Lösung werden unter starkem Rühren innerhalb von 5 min 2 g Polyethylenimin, das mit 10% Ethylenoxid alkoxyliert ist, (Lupasol LU209 (94,1%ig), $M_w=25000$ g/mol, BASF AG, Ludwigshafen) gelöst in 200 g Wasser und einem pH-Wert von 4 zugetropft. Nach Erniedrigung des pH-Wertes mit Salzsäure auf 2 fällt der Komplex als Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und mit vollentsalztem Wasser gründlich gewaschen, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers kleiner als 20 mS ist. Anschließend wird der Komplex folgendermaßen gelöst: 5% der abgetrennten Trockenmasse werden in 5% Eisessig bei einer Temperatur von 80°C gelöst, und mit 90% Isopropanol aufgefüllt.

Beispiel 2: Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung mit einer Stöchiometrie von 1:1 über Fällung und Lösung

73 g einer 25 Gew.-% Lösung von Lithium-3-[(1H,1H,2H,2H-fluoralkyl)thio]-propionat (Zonyl FSA[®], DuPont) werden in entionisiertem Wasser auf 200g verdünnt. Zu dieser Lösung werden unter starkem Rühren innerhalb von 5 min 1,75 g Polyethylenimin (Lupasol WF, $M_w=25000$ g/mol, BASF AG, Ludwigshafen) gelöst in 200 g Wasser und einem pH-Wert von 4 zugetropft. Nach Erhöhung des pH-Wertes mit Salzsäure auf 2 fällt der Komplex als Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und mit vollentsalztem Wasser gründlich gewaschen, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers kleiner als 20 mS ist. Anschließend wird der Komplex folgendermaßen gelöst: 5% der abgetrennten Trockenmasse werden in 5% Eisessig bei einer Temperatur von 80°C gelöst, und mit 90% Isopropanol aufgefüllt.

Beispiel 3: Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung in Form einer Dispersion

0,64g des Polyelektrolyten Lupasol WF (Polyethylenimin, $M_w=25000$ g/mol, BASF AG, Ludwigshafen), aufgefüllt auf 100g mit Isopropanol, werden vorgelegt. Zu dieser Lösung

werden unter starkem Rühren eine Lösung aus 3,66 g Fluowet PL80 ® (Clariant GmbH, Frankfurt a.M., 80 Gew.-% wässrige Lösung einer Mischung perfluorierter Phosphin-/Phosphonsäuren), die mit Isopropanol auf 54g aufgefüllt und für 2 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert wurde, innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Es entsteht eine 2,5 Gew.-%, hochviskose, leicht trübe Dispersion, die so bereits zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt werden kann.

Beispiel 4: Herstellung einer Mischung einer Komplexdispersion mit Wachsen

0,52 g des Polyelektrolyten Lupasol WF (Polyethylenimin, $M_w=25000$ g/mol, BASF AG, Ludwigshafen), aufgefüllt auf 60g mit Isopropanol, werden vorgelegt. Zu dieser Lösung wird unter starkem Rühren eine Lösung aus 5,49 g Fluowet PL80 ® (Clariant GmbH, Frankfurt a.M., 80 Gew.-% wässrige Lösung einer Mischung perfluorierter Phosphin-/Phosphonsäuren), die mit Isopropanol auf 60g aufgefüllt und für 2 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert wurde, innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Es entsteht eine 5 Gew.-% Dispersion, die milchig ist.

Eine zweite Lösung wird aus 5g des Rennwachses P1 (HWK, 84508 Burgkirchen, Deutschland) mit 95 g Petrolether 40/60 unter Rühren hergestellt und der wie oben hergestellten Dispersion im Verhältnis 1:1 zugemischt. Es entsteht eine jeweils 2,5 Gew.-% Dispersion von Wachs und Komplex.

Beispiel 5: Herstellung einer Mischung einer Komplexdispersion mit Klistern

0,86 g des Polyelektrolyten Polymin P (Polyethylenimin, $M_w=750000$ g/mol, BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland), aufgefüllt auf 100g mit Isopropanol, werden vorgelegt. Zu dieser Lösung wird unter starkem Rühren eine Lösung aus 9.15 g Fluowet PL80 ® (Clariant GmbH, Frankfurt a.M., 80 Gew.-% wässrige Lösung einer Mischung perfluorierter Phosphin-/Phosphonsäuren), die mit Isopropanol auf 100g aufgefüllt und für 2 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert wurde, innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Es entsteht eine 5 Gew.-% Dispersion, die milchig ist.

Eine zweite Lösung wird aus 5g des Klisters "Black Magic" (STARTEX OY, 158608 Hollola, Finnland) mit 95 g Petrolether 40/60 unter Rühren hergestellt und der wie oben hergestellten Dispersion im Verhältnis 1:1 zugemischt. Es entsteht eine jeweils 2,5 Gew.-% Dispersion von Wachs und Komplex.

Beispiel 6: Beschichtung von Skibelägen aus Polyethylen zur Erhöhung der Gleitfähigkeit

Folgende Materialien wurden gemäß den oben beschriebenen Beispielen hergestellt:

Material	Beispiel
A	1
B	2
C	3

Die erfindungsgemäßen Substanzen wurden mit einem Pinsel auf verschiedenen Testski (Fischer Langlaufski Scating) aufgebracht, getrocknet und poliert mit einer Roßhaarwalze. Die Gleitfähigkeit der so präparierten Ski wurde auf einer ca. 50m-Strecke durch Zeitmessung mit optisch/elektronischem Zeitgeber gemessen. Weitere Ski wurden mit handelsüblichen Produkten beschichtet, die nach Expertenmeinung den Stand der Technik repräsentieren und in Weltcup-Rennen eingesetzt werden. Die Messungen wurden viermal wiederholt, um eine statistische Signifikanz zu erreichen. Danach wurden die Mittelwerte der gemessenen Zeiten verglichen. Die Ergebnisse der Versuchsserien, die an 4 verschiedenen Tagen durchgeführt wurden, sind in den Figuren 1 bis 4 dargestellt, wobei zur einfacheren Erkennbarkeit der Unterschiede die Mittelwerte durch Multiplikation mit 100 und Division durch einen, für eine Serie geltenden Normierungsfaktor normiert wurden. In den Figuren 1 bis 3 sind die Ergebnisse als Balkendiagramm, dargestellt, in Fig. 4 dagegen als Datenpunkte mit geschätzten Fehlerbalken.

Die angegebenen Vergleichswachse sind handelsübliche Produkte folgender Firmen:

Briko, Italien,

Dominator, Velocity Ventures Inc., New York, USA,

Holmenkol, Loba GmbH & Co KG, 71254 Ditzingen, Deutschland),

Rex, 04300 Tusby, Finnland,

Swix, Lillehammer, Norwegen,

TOKO, 9450 Altstätten, Schweiz.

Die Messungen, deren Ergebnisse in den Figuren dargestellt sind, wurden bei den in der folgenden Tabelle angegebenen Bedingungen durchgeführt.

Messung in	Schneeart	Lufttempe-ratur [°C]	Schneetemper-atur [°C]	relative Luft- feuch-tigkeit [%]
Fig. 1	Altschnee	1,2	-1,0	86
Fig. 2	Kunstschnee	-1,5	-3,0	55
Fig. 3	Kunstschnee	0,5	-1,8	83
Fig. 4	Kunstschnee	-1,5	-1,5	68

Danach wurden die erfindungsgemäß beschichteten Ski über eine Strecke von 60 km von Weltklasse-Läufern gefahren. Anschließend wurde die Gleiteigenschaft wieder mit einem der besten auf dem Markt befindlichen Produkte (Cera F von Swix, Lillehammer, Norwegen) verglichen. Auch nach 60 km wurde noch eine leicht bessere Wirkung erzielt

Beispiel 7: Beschichtung von klassischen Langlaufski im Steigbereich zur Herabsetzung der Anhaftung von Schnee

Folgende Beschichtungszusammensetzung wurde hergestellt:

Material D wurde analog zu Beispiel 3 hergestellt, wobei allerdings jeweils die vierfache Menge an Tensid und Polyelektrolyt eingesetzt wurde.

Material E wurde ebenfalls analog zu Beispiel 3 hergestellt, wobei allerdings jeweils die zweifach Menge an Tensid und Polyelektrolyt eingesetzt wurde.

Klassische Langlaufski wurden mit Pinselauftrag im Steigbereich mit den Substanzen D und E beschichtet. Die Ski wurden nach dem Trocknen nicht poliert. Die Ski wurden dann über 8 km von einem erfahrenen Wachstechniker gelaufen. Die Schneetemperatur betrug -8°C, die Lufttemperatur -7°C und die relative Luftfeuchtigkeit 71%. Das Ergebnis der Bewertung bis 5 km gibt folgende Tabelle wieder:

Material	Kri-terium	mangel-haft	aus-reichend	gut	sehr gut	exzellent
D	Griff			x		
D	Gleiten				x	
E	Griff				x	
E	Gleiten				x	

Das Ergebnis der Bewertung bis 8 km gibt die folgende Tabelle wieder:

Material	Kri-terium	mangelhaft	aus- reichend	gut	sehr gut	exzellent
D	Griff			x		
D	Gleiten				x	
E	Griff			x		
E	Gleiten			x		

Patentansprüche:

1. Beschichtung für Skier und Snowboards enthaltend Polyionen mindestens eines Polyelektrolyten und zur Ladung der Polyionen entgegengesetzt geladene Tensidionen mindestens eines ionischen fluorierten Tensids, wobei die Polyionen und wenigstens ein Teil der Tensidionen in der Beschichtung enthaltene Komplexe bilden.
2. Verwendung der Beschichtung nach Anspruch 1, als Beschichtung für die Laufflächen von Skiern und Snowboards.
3. Zusammensetzung enthaltend Polyionen mindestens eines Polyelektrolyten und zur Ladung der Polyionen entgegengesetzt geladene Tensidionen mindestens eines ionischen fluorierten Tensids, wobei die Polyionen und wenigstens ein Teil der Tensidionen in der Beschichtung enthaltene Komplexe bilden, sowie fluorierte organische Lösemittel.
4. Zusammensetzung enthaltend Polyionen mindestens eines Polyelektrolyten und zur Ladung der Polyionen entgegengesetzt geladene Tensidionen mindestens eines ionischen fluorierten Tensids, wobei die Polyionen und wenigstens ein Teil der Tensidionen in der Beschichtung enthaltene Komplexe bilden, sowie organische Lösemittel und Anionen einer Säure oder Kationen einer Base.
5. Zusammensetzung enthaltend Dispersionsteilchen enthaltend Polyionen mindestens eines Polyelektrolyten und zur Ladung der Polyionen entgegengesetzt geladene Tensidionen mindestens eines ionischen fluorierten Tensids, wobei die Polyionen und wenigstens ein Teil der Tensidionen in der Beschichtung enthaltene Komplexe bilden, sowie Alkohole.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Komplexe zwischen 0,3 und 10 Gew.-% liegt.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Komplexe zwischen 0,6 und 2,5 Gew.-% liegt.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole nicht fluoriert sind.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 8, enthaltend aliphatische Alkohole.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, enthaltend Ethanol.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 9, enthaltend Isopropylalkohol.
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 11 enthaltend Wachse.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, enthaltend fluoriierte Wachse.
14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 12, enthaltend Klister.
15. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtszusammensetzung enthaltend die Schritte:
 - Langsame Zugabe einer wässrigen Polyelektrolytlösung in eine wässrige Fluortensidlösung,
 - Abfiltrieren des sich bildenden Niederschlags,
 - Trocknen des abgefilterten Niederschlags, falls sich das organische Lösemittel der zu bildenden Beschichtungszusammensetzung nicht mit Wasser mischt,
 - Lösen des gebildeten Feststoffs in einer sauren oder alkalischen Flüssigkeit,
 - Zumischen des organischen Lösemittels.
16. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung enthaltend die Schritte:
 - Langsame Zugabe einer wässrigen Fluortensidlösung zu einer wässrigen Polyelektrolytlösung bei gleichzeitiger starker Vermischung,
 - Abfiltrieren des sich bildenden Niederschlags,
 - Trocknen des abgefilterten Niederschlags, falls sich das organische Lösemittel der zu bildenden Beschichtungszusammensetzung nicht mit Wasser mischt,

- Lösen des gebildeten Feststoffs in einer sauren oder alkalischen Flüssigkeit,
 - Zumischen des organischen Lösemittels.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Filterkuchen vor dem Trocknen oder falls dieses entfällt vor dem Lösen mit entmineralisiertem Wasser gewaschen wird.
18. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung ausgehend von einem Polyelektrolyten, der als Base nicht quaternisiert vorliegt, enthaltend die Schritte:
- Herstellung einer homogene Mischung aus Polyelektrolytlösung und Fluortensidlösung,
 - Zugabe einer geeigneten Säure, so daß die Ionenaktivität des Polyelektrolyten soweit erhöht wird, daß ein Niederschlag mit der gewünschten Stöchiometrie ausfällt,
 - Abfiltrieren des sich bildenden Niederschlags,
 - Trocknen des abgefilterten Niederschlags, falls sich das organische Lösemittel der zu bildenden Beschichtungszusammensetzung nicht mit Wasser mischt,
 - Lösen des gebildeten Feststoffs in einer sauren oder alkalischen Flüssigkeit,
 - Zumischen des organischen Lösemittels.
19. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung in Form einer Dispersion, ausgehend von einem in mindestens einem in Alkohol löslichen Polyelektrolyt und von jeweils in mindestens einem Alkohol löslichen Fluortensid enthaltend die Schritte:
- Vorlegen des Polyelektrolyten in einer geeigneten alkoholischen Lösung,
 - langsame Zugabe einer gut homogenisierten Lösung des Fluortensids oder der Fluortenside unter starker Vermischung.

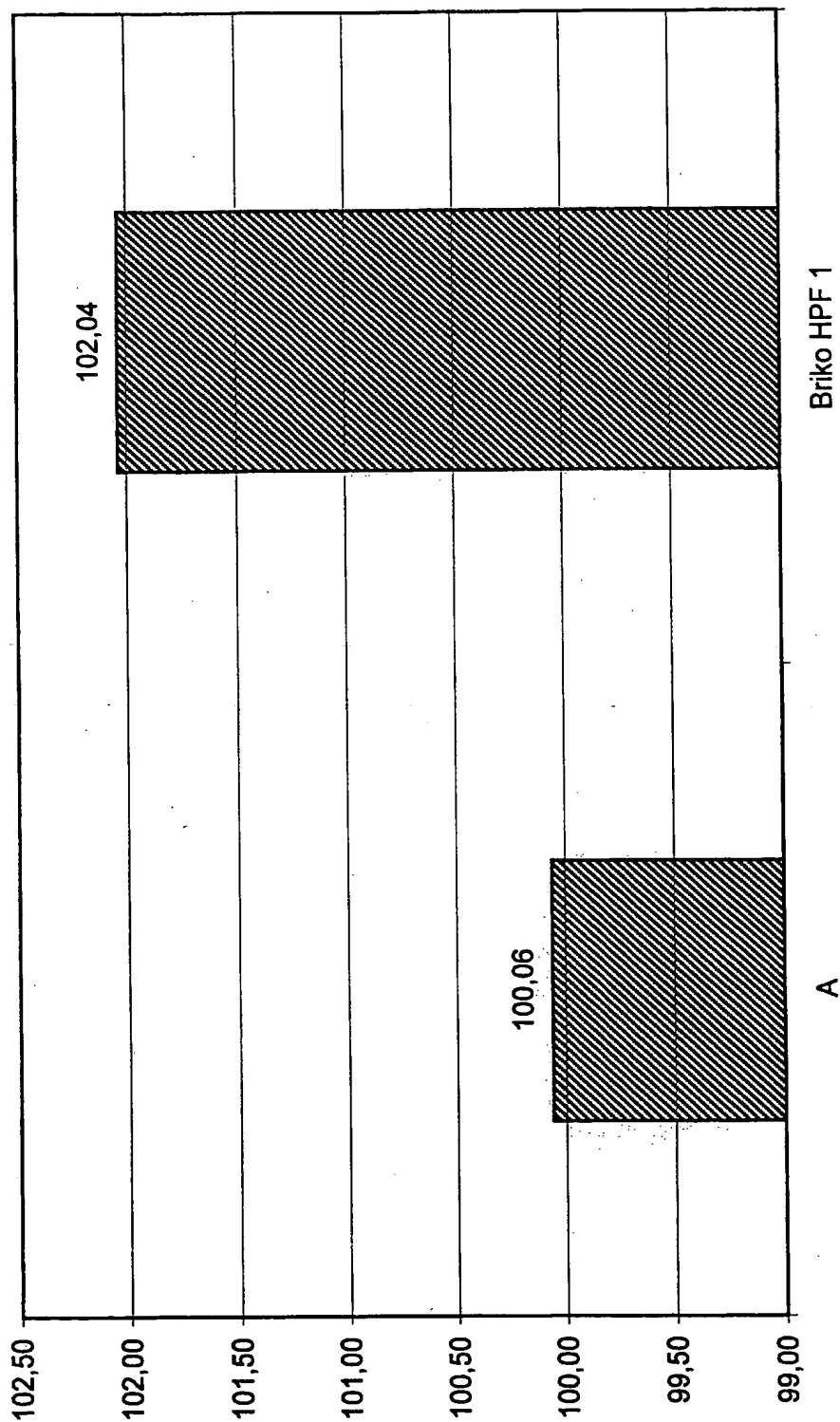


Fig. 1

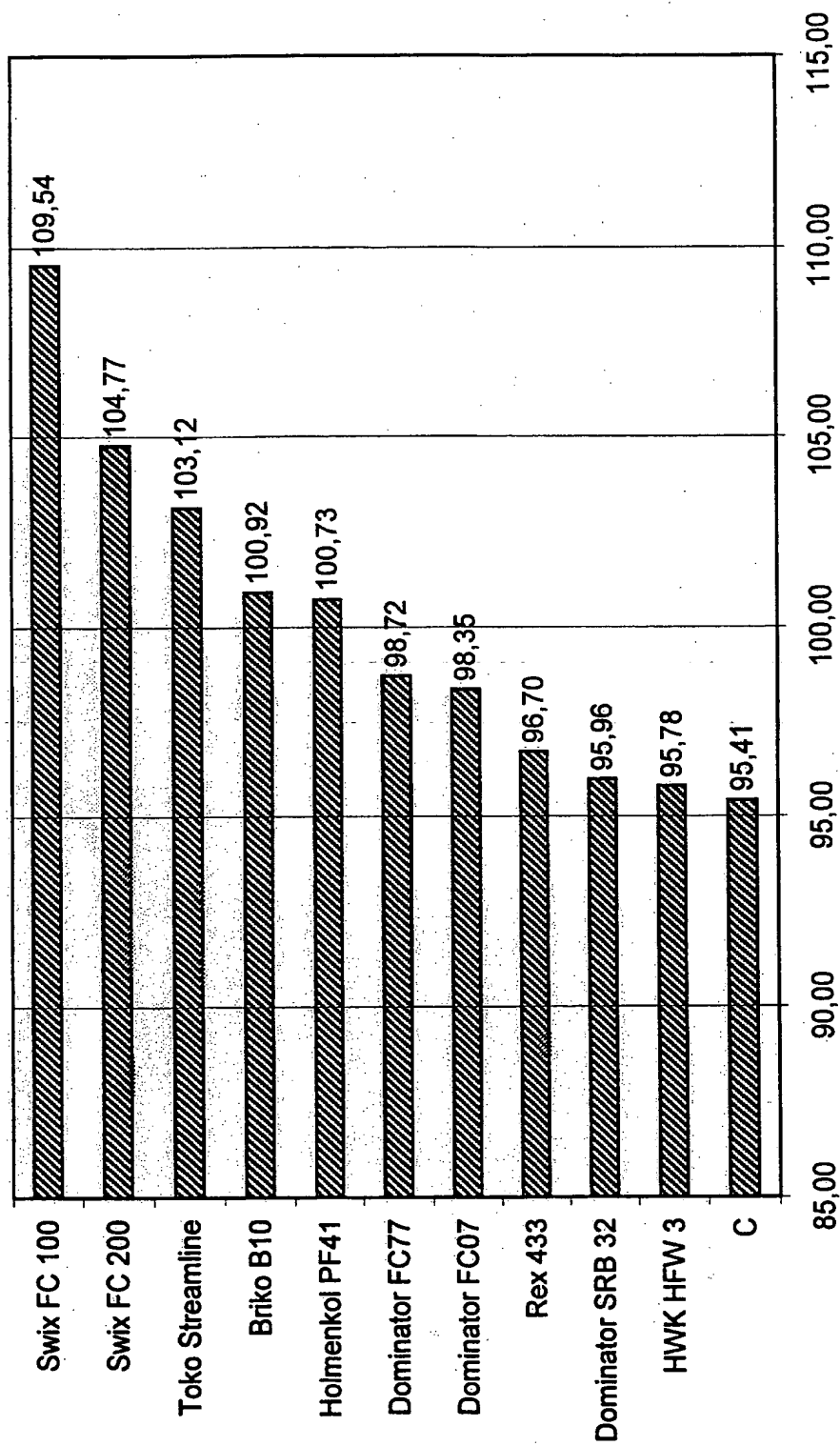


Fig. 2

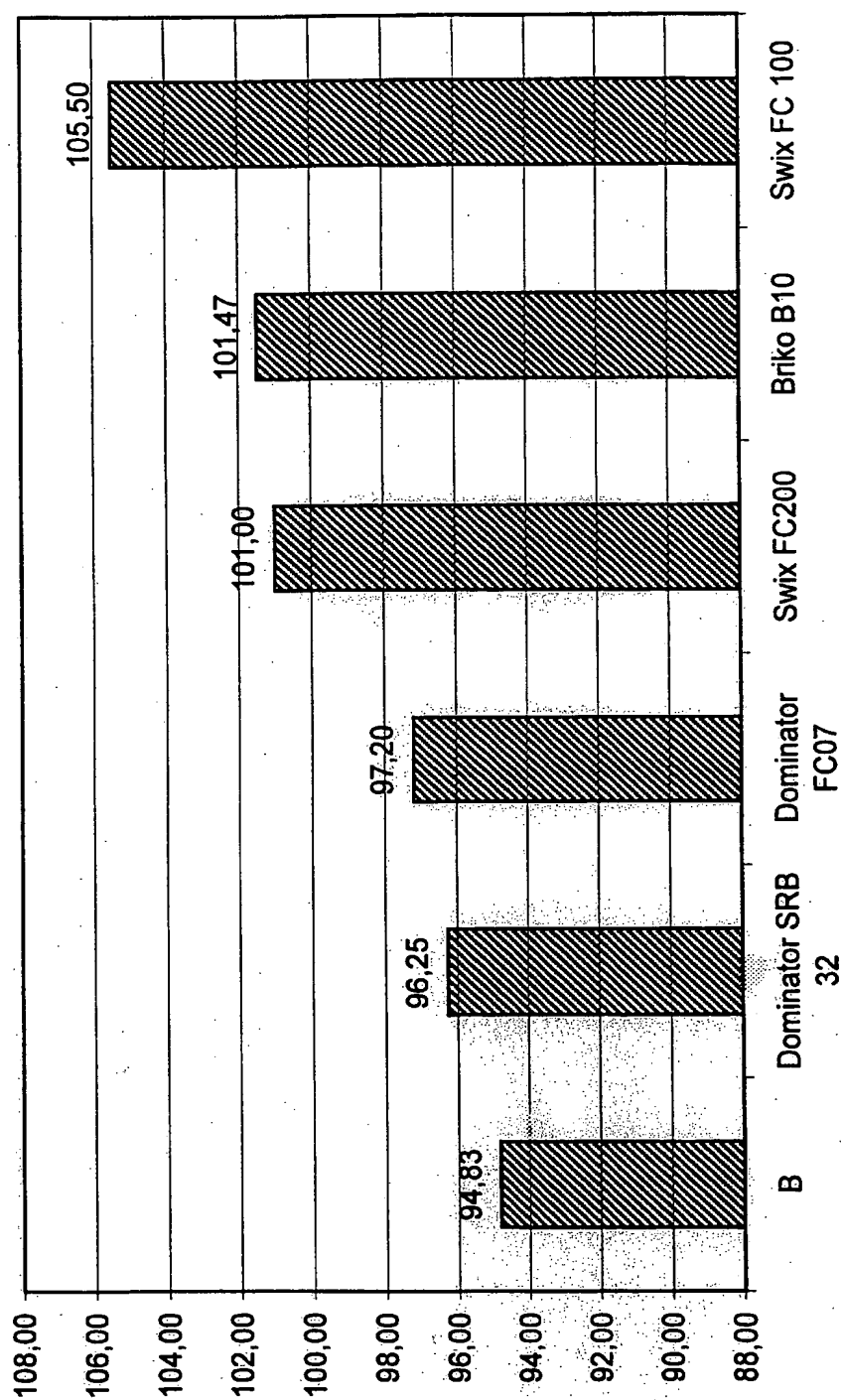


Fig. 3

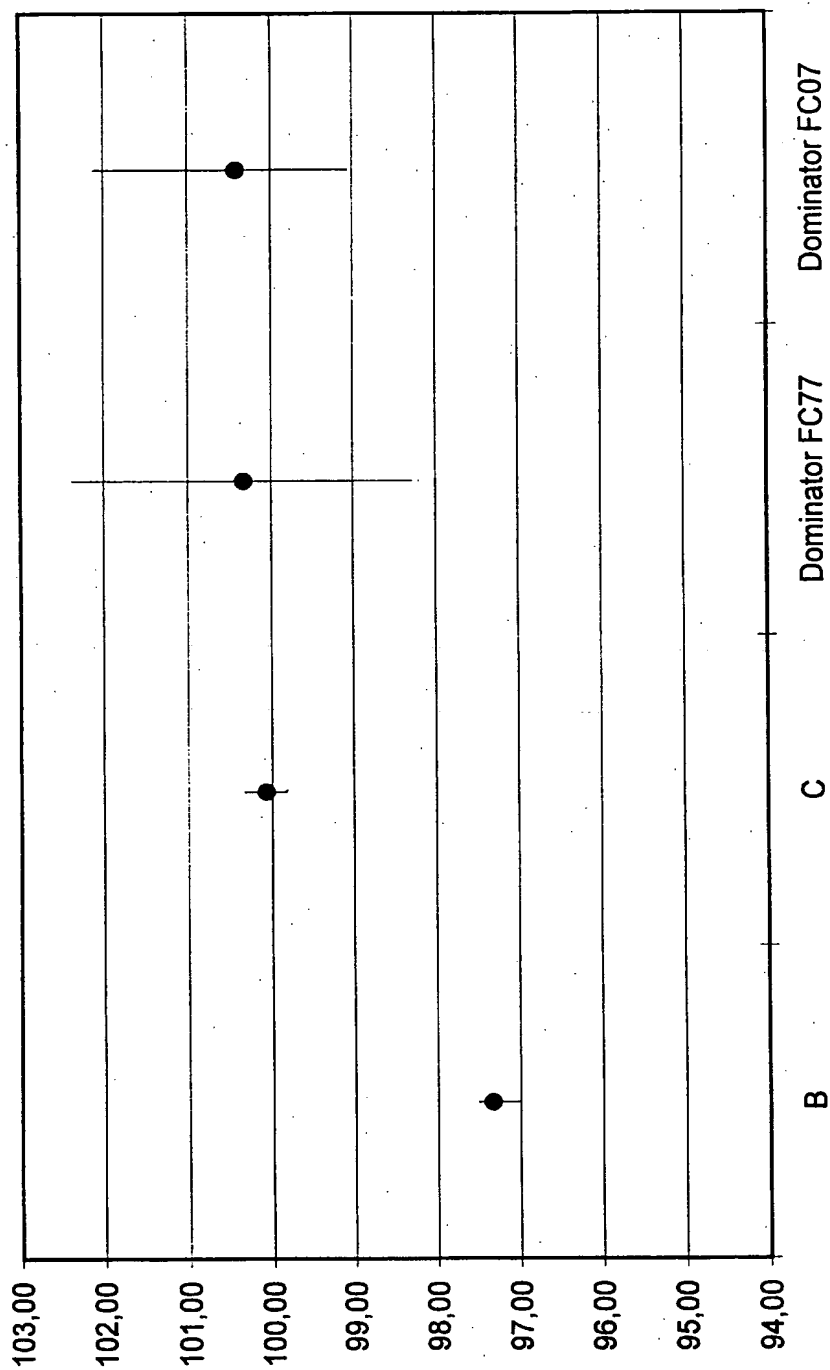


Fig. 4